

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181394

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 11-366730

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : HIMORI TOSHIO  
FURUSAWA TAKASHI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING POLYARYLENE SULFIDE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyphenylene sulfide(PPS) having a high molecular weight and, at the same time, a large number of active sites and, as a result, have improved affinity with a silane coupling agent to excel in flexibility.

SOLUTION: A method of manufacturing a polyarylene sulfide comprises a step I of using (a1) an alkali metal sulfide or (a2) an alkali metal hydrogensulfide and (a3) an alkali metal hydroxide at a molar ratio of (a3) to (a2) of  $\leq 1$  and mixing it or them with N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) to form a mixed solution, subsequently a step II of effecting polymerization by adding (B) a polyhaloaromatic compound such as p-dichlorobenzene(DCB) dropwise to the mixed solution and then, a step III of adding the alkali metal hydroxide (a3) to the reaction system when or after the consumption ratio of component (B) of DCB has reached  $\geq 50\%$  after completion of the dropwise addition of component (B).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-181394

(P2001-181394A)

(43)公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 G 75/02

識別記号

F I

C 08 G 75/02

テ-マ-ト<sup>7</sup>(参考)

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-366730

(22)出願日 平成11年12月24日 (1999.12.24)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 梶森 俊男

大阪府大阪市阿倍野区長池町18-1

(72)発明者 古沢 高志

大阪府泉大津市条南町4-17-302

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 4J030 BA03 BA48 BA49 BB29 BB31  
BC01 BC08 BF09 BG10 BG27

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 分子量が高く、かつ、反応活性点の数が多くなり、その結果、シランカップリング剤との親和性が改善されて韌性に優れるP P Sが得られる。

【解決手段】 工程Iとして、アルカリ金属硫化物(a 1)を用いるか、或いは、アルカリ金属水硫化物(a 2)及びアルカリ金属水酸化物(a 3)を、(a 3)/(a 2)のモル比で1以下となる割合で用い、これとNMPと混合して混合溶液とし、次いで、工程IIとして、上記混合溶液にポリハロ芳香族化合物(B)を滴下しながら重合を行い、次いで、工程IIIとして、DCB(B)の滴下終了後、(B)の消費率が50%以上となった時点以降に、アルカリ金属水酸化物(a 3)を系内に加え反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スルフィド化剤(A)及び脂環式アミド化合物の共存下にポリハロ芳香族化合物(B)を滴下しながら反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

工程I:スルフィド化剤(A)として、アルカリ金属硫化物(a1)を用いるか、或いは、アルカリ金属水硫化物(a2)及びアルカリ金属水酸化物(a3)を、(a3)/(a2)のモル比で1以下となる割合で用い、これと脂環式アミド化合物と混合して混合溶液とし、

工程II:上記混合溶液にポリハロ芳香族化合物(B)を滴下しながら重合を行い、

工程III:次いで、ポリハロ芳香族化合物(B)の滴下終了後、(B)の消費率が50%以上となった時点以降に、アルカリ金属水酸化物(a3)を系内に加え反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項2】工程IIIで使用するアルカリ金属水酸化物(a3)の量が、工程Iで使用するスルフィド化剤(A)1モルに対して、1.03~1.10モルとなる割合である請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、韌性に優れ、電気電子部品や自動車部品等の成型品に幅広く利用できるポリフェニレンスルフィドの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィドは、耐熱性、耐薬品性等に優れ、電気電子部品や自動車部品等の成型品に幅広く利用されている。このポリアリーレンスルフィドを製造する方法としては、一般に、ポリハロ芳香族化合物にスルフィド化剤を滴下しながら重合を行う方法や、スルフィド化剤の存在下にポリハロ芳香族化合物を滴下しながら重合を行う方法に大別できるが、前者の方法ではポリアリーレンスルフィドが高分子量するものの、シランカップリング剤等との反応活性点が極めて少なく、成形品の韌性を図ることができない、といった問題を内在しており、後者の方法においては生成ポリアリーレンスルフィド中の反応活性点は増えるものの分子量が低く、やはり成形品の韌性が低く非常に脆いものしか得られないものであった。

【0003】そこで、例えば特開平4-275334号公報には、スルフィド化剤と有機極性溶媒の共存下にポリハロ芳香族化合物を加えて加熱重合させ、ポリハロ芳香族化合物の一部が消費された後、遊離した水を除去する方法によって、高分子量かつ直鎖状のポリアリーレンスルフィドを製造し、ポリアリーレンスルフィドの韌性を改善する技術が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特開平4-275334号公報の方法によって得られるポリアリーレンスルフィドは、分子量が高められるものの、未だ十分でなものではなく韌性が改善の改善効果も不充分なものであった。また、ポリアリーレンスルフィドの韌性を改善する為には、既述の通りシランカップリング剤で変性する方法も知られているが、前記特開平4-275334号公報の方法によって得られるポリアリーレンスルフィドは、分子量は高められるものの、反応活性点が少ないためシランカップリング剤等のカップリング剤で変成することが困難であり、結局、実用的な韌性が得られないものであった。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、分子量が高められると共に、反応活性点の数が多く、シランカップリング剤との親和性が良好で、韌性を飛躍的に向上させることができる新規ポリアリーレンスルフィドを製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、アルカリ金属水硫化物(a1)、アルカリ金属硫化物(a2)、アルカリ金属水酸化物(a3)及び脂環式アミド化合物の共存下にポリハロ芳香族化合物(B)を滴下しながら反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、アルカリ金属水酸化物(a3)を重合後期に更に添加することにより、得られるポリアリーレンスルフィドの分子量が飛躍的に高まる他、反応活性点の含有量を増大させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、スルフィド化剤(A)及び脂環式アミド化合物の共存下にポリハロ芳香族化合物(B)を滴下しながら反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

工程I:スルフィド化剤(A)として、アルカリ金属硫化物(a1)を用いるか、或いは、アルカリ金属水硫化物(a2)及びアルカリ金属水酸化物(a3)を、(a3)/(a2)のモル比で1以下となる割合で用い、これと脂環式アミド化合物と混合して混合溶液とし、

工程II:上記混合溶液にポリハロ芳香族化合物(B)を滴下しながら重合を行い、

工程III:次いで、ポリハロ芳香族化合物(B)の滴下終了後、(B)の消費率が50%以上となった時点以降に、アルカリ金属水酸化物(a3)を系内に加え反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

【0008】工程Iにおいて使用するスルフィド化剤(A)は、アルカリ金属硫化物(a1)を単独で用いるか、或いは、アルカリ金属水硫化物(a2)及びアルカリ金属水酸化物(a3)を、(a3)/(a2)のモル比で1以下となる割合で用いるものである。後者の場合、これに一部アルカリ金属硫化物(a1)を併用して

もよい。即ち、この様な条件でスルフィド化剤(A)を用いることにより脂環式アミド化合物と混合した際に、過剰なアルカリの生成を抑制でき、ポリアリーレンスルフィドの分子量を飛躍的に向上させることができる。

【0009】工程Ⅰは、上記したスルフィド化剤(A)と脂環式アミド化合物と混合して混合溶液とするものである。具体的には、

①アルカリ金属硫化物(a1)を脂環式アミド化合物と混合するか、

②アルカリ金属水硫化物(a2)、アルカリ金属水酸化物(a3)及び脂環式アミド化合物を(a3)/(a2)のモル比で1以下となる条件で混合する方法が挙げられる。

【0010】ここで、使用し得るアルカリ金属硫化物(a1)は、特に制限されるものではなく、アルカリ金属硫化物の無水物又は含水物として用いることができ、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウムおよび硫化セシウム、又はこれらの水和物等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記アルカリ金属硫化物の中でも、反応性に優れる点から硫化ナトリウムと硫化カリウムが好ましく、特に硫化ナトリウムが好ましい。

【0011】また、上記アルカリ金属硫化物(a1)として無水物を用いる場合には、水溶液として使用してもよい。

【0012】また、これらアルカリ金属硫化物(a1)は、アルカリ金属水硫化物(a2)とアルカリ金属塩基、硫化水素とアルカリ金属塩基とを反応容器内で事前に反応させることによっても得られるが、反応系外で調製されたものを用いてもよい。ここで、アルカリ金属塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、中でも水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0013】アルカリ金属水硫化物(a2)は、特に制限されるものではなく、アルカリ金属硫化物の無水物又は含水物として用いることができ、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム及び水硫化セシウム、またはこれらの水和物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0014】これらアルカリ金属水硫化物の中では、反応性に優れる点から水硫化ナトリウムと水硫化カリウムが好ましく、特に水硫化ナトリウムが好ましい。なお、この調整の際、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物中に微量存在する不純物を除去するためにアルカリ金属塩基を少量過剰に加えてもさしつかえない。

【0015】また、アルカリ金属水硫化物は、硫化水素とアルカリ金属塩基とを反応させることによっても得られるが、反応系外で事前に調製された物を用いてもかまわない。アルカリ金属塩基としては、上記したものが何れも使用できる。

【0016】アルカリ金属水酸化物(a3)としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、なかでも水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが脂環式アミド化合物の加水分解が容易である点から好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記アルカリ金属水酸化物(a3)は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよいが、前記した通り有機極性溶媒へ溶解し易くするために水溶液の形で用いる方が好ましく、具体的には、その濃度は10~50重量%となる範囲が好ましい。この際、使用する水は、蒸留水、イオン交換水等、反応を阻害するアニオンやカチオン等を除いた水が好ましい。

【0017】ここで、脂環式アミド化合物としては、N-メチルピロリドン(NMP)、N-シクロヘキシリピロリドン(NCP)、N-メチルカプロラクタム等が挙げられる。なかでも、アルカリ金属水酸化物との反応性が良好である点からN-メチルピロリドン(NMP)が好ましい。本発明において、脂環式アミド化合物は反応溶媒としても機能せるものである。その使用量は、使用する溶媒の種類及び系内の溶媒に対する水分量によつても異なり、特に制限されるものではないが、均一な重合反応が可能な反応系の粘度を保持すること、また、ある程度の生産性を維持するためには、重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.0~6.0モルとなる範囲であることが好ましい。また、生産性を更に高めるには、スルフィド化剤(A)中の硫黄源1モル当たり2.5~4.5モルの範囲が好ましい。

【0018】次いで、工程IIとしてポリハロ芳香族化合物(B)を滴下し乍ら重合を行う。ここで使用し得るポリハロ芳香族化合物(B)は、特に制限されるものではないが、例えばp-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、o-ジハロベンゼン、1,2,3,4-トリハロベンゼン、1,2,4-トリハロベンゼン、1,3,5-トリハロベンゼン、1,2,3,4-テトラハロベンゼン、1,2,4,5-テトラハロベンゼン、2,5-ジハロトルエン、1,4-ジハロナフタリン、1-メトキシ-2,5-ジハロベンゼン、4,4'-ジハロビフェニル、3,5-ジハロ安息香酸、2,4-ジハロ安息香酸、2,5-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロアニソール、p,p'-ジハロジフェニルエーテル、4,4'-ジハロベンゾフェノン、50 4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハ

ロジフェニルスルホキシド、4, 4' -ジハロジフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0019】これらの中でも、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、4, 4' -ジハロベンゾフェノンおよび4, 4' -ジハロジフェニルスルホンが好適に使用され、特にp-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼンが好ましい。ここで、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン等のジハロベンゼンは、芳香環上の置換基として炭素原子数1～18のアルキル基を有するものも好ましく使用できる。また、上記の各ポリハロ芳香族化合物(B)中のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子であることが好ましい。

【0020】また、ポリハロ芳香族化合物(B)の適当な選択組合せによって2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得ることもできる。具体的組み合わせは特に制限されるものでなく、上記したものの中から任意に選択した2種以上のものを適宜組み合わせることができるが、具体的には、p-ジクロルベンゼンと4, 4' -ジクロルベンゾフェノン又は4, 4' -ジクロルフェニルスルホンとを組み合わせて使用することが種々の物性に優れたポリアリーレンスルフィドが得られるので好ましい。また、p-ジハロベンゼンをその1成分としてジハロ芳香族化合物を2種以上用いる場合には、該ポリハロ芳香族化合物(B)中p-ジハロベンゼンを70モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは99モル%以上の割合で用いることが韌性改善効果に優れる点から好ましい。

【0021】このポリハロ芳香族化合物(B)の使用量は使用するスルフィド化剤(A)中の硫黄源1モル当たり0.8～1.3モルの範囲が望ましく、特に0.9～1.10モルの範囲が物性の優れたポリマー、即ち、より高分子量のポリアリーレンスルフィドが得られる点から好ましい。

【0022】尚、生成重合体の末端を形成させるため、あるいは重合反応ないし分子量を調節するためにポリハロ芳香族化合物(B)と共にモノハロ化合物を併用してもよい。

【0023】工程IIにおける重合条件としては、特に制限されるものではないが、副反応を抑制するために、200～230℃の比較的低温で反応させることが好ましい。

【0024】次いで、工程IIIとして、ポリハロ芳香族化合物(B)を滴下終了後、ポリハロ芳香族化合物(B)の消費率が50%以上となった時点以降で、アルカリ金属水酸化物(a3)を系内に加え反応を行う。ここで言う消費率とは、ある時点でのポリハロ芳香族化合物の残存量と仕込量の割合から導かれるものである。本発明においては、上記消費率50%以上となった時点以降にアルカリ金属水酸化物(a3)を加えることにより、最終生成物たるポリアリーレンサルファイド中に占

める反応活性点、具体的には、酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基の含有率を飛躍的に増大させることができ、シランカップリング剤等との反応性が向上して成形品の韌性を高めることができる。また、消費率が50%未満でアルカリ金属水酸化物を系内に加えると、副反応により重合が阻害され、分子量低下が起こる。この様な効果が一層顕著なものとなる点からとりわけ消費率が80%以上となった後が好ましい。

【0025】工程IIIで用いるアルカリ金属水酸化物

10 (a3)は、前記したとおり、アルカリ金属水酸化物単独で或いは水溶液として使用することができる。この際、使用する水は、工程Iの場合と同様に、蒸留水、イオン交換水等、反応を阻害するアニオンやカチオン等を除いた水が好ましい。また、工程IIIでのアルカリ金属一水酸化物(a3)の使用量は特に制限されるものではないが、使用する工程Iで使用するスルフィド化剤(A)1モルに対して、1.03～1.10モルとなる割合であることが、本発明の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

20 【0026】この工程IIIにおける、アルカリ金属水酸化物(a3)を系内に加えた後の反応温度は、特に制限されるものではないが、好ましくは200～300℃、更には220～260℃の温度で反応させることが好ましい。

【0027】また、工程I～工程IIIの反応で使用する反応容器は、特に限定されるものではないが、接液部がチタンあるいはクロムあるいはジルコニウム等でできた重合缶を用い、また、工程I及び工程IIの何れの反応においても、不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。30 不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられ、なかでも経済性及び取扱いの容易さの面から窒素が好ましい。

【0028】工程IIIで得られた重合体の回収は、

①反応終了時にまず反応混合物をそのまま、あるいは酸または塩基を加えた後、減圧下または常圧下で加熱して溶媒だけを留去し、ついで缶残固形物を水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に中和、水洗、ろ別および乾燥する方法、及び、

40 ②反応終了後、反応混合物に水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの溶媒（使用した重合溶媒に可溶であり、かつ少なくとも生成重合体に対しては貧溶媒であるもの）を沈降剤をして添加して重合体、無機塩等の固体状生成物を沈降させ、それを濾別、洗浄及び乾燥する方法、

③反応終了後、反応混合物に反応溶媒（又は低分子重合体に対して同等の溶解度を有する有機溶媒）を加えて搅拌した後、ろ別して低分子量重合体を除いた後、水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒

で1回または2回以上洗浄し、その後中和、水洗、ろ別および乾燥をする方法等が挙げられる。

【0029】尚、上記①～③の各方法において、乾燥は真空中で行なってもよいし、空気中あるいは窒素のような不活性ガス雰囲気下で行なってもよい。

【0030】この様にして得られた重合体は、そのまま各種成形材料等に利用できるが、空気あるいは酸素富化空气中あるいは減圧化で熱処理することにより増粘させることが可能であり、必要に応じてこのような増粘操作を行なった後、各種成形材料等に利用してもよい。

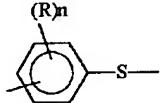
【0031】この熱処理温度は処理時間によっても異なるし処理する雰囲気によっても異なるので一概に規定できないが、通常は180℃以上で行なうことが増粘速度が速く生産性に優れる点から好ましい。また、熱処理を押出機等を用いて重合体の融点以上で溶融状態で行なっても良いが、重合体の劣化の可能性あるいは作業性等から、融点プラス100℃以下で行なうことが好ましい。

【0032】この様にして得られたポリアリーレンスルフィドは、上記各成分を原料成分として構成される各種の構造、即ち前記ポリハロ芳香族化合物（B）の構造に起因する各種の分子構造を有するものである。この様にして得られたポリアリーレンスルフィドは、既述の通り、酸又はアルカリと反応性を示す官能基が多い、という構造的特徴を有する。

【0033】このポリアリーレンスルフィドは、シランカップリング剤等との併用による韌性向上という効果が顕著である点からなかでも、下記構造式

【0034】

【化1】



（式中、RはH、アルキル基又は酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基、nは0～4の整数である。）を繰り返し単位とするものであって、300℃における溶融粘度が50～600ポイズであり、かつ、酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基を10～50μmol/gなる割合で含有することを特徴とするポリアリーレンスルフィド（以下、「本発明のPAS」と略記する）が好ましい。

【0035】ここで、「酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基」とは、具体的には、酸処理後にアルカリと反応性を示す官能基をいい、その量は以下の方法によって測定できる。

【0036】即ち、測定の対象物たる重合体10gを1mol/lの塩酸10mlを加え攪拌し、その後ろ過する。次いで、塩酸が検出されなくなる（硝酸銀溶液を添加して白濁しなくなる）まで水洗を繰り返す。得られた重合体を再度蒸留水に分散させそこに1mol/l水酸

化ナトリウム10mlを加えて攪拌しする。攪拌後ろ過し、水酸化ナトリウムが検出されなくなる（フェノールフタレイン溶液を添加して赤色化しなくなる）まで水洗を繰り返す。水洗で用いたる液を全て回収し、該液中の水酸化ナトリウムを塩酸で滴定し、消費された水酸化ナトリウム量を求め、その消費水酸化ナトリウムのモル数が当該重合体中に含まれる当該官能基数のモル数となる。

【0037】また、このポリアリーレンスルフィドは、酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基が10μmol/g未満であっては、韌性の改善効果が図れず、また、50μmol/gを上回る場合には成形性が悪化するという問題を生ずる。

【0038】酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基は、具体的構造は特定されるものではないが、特に脂環式アミド化合物が加水分解した構造であるカルボキシアルキルアミノ基が含まれていることが本発明の効果が顕著となる点から好ましく、具体的には、カルボキシアルキルアミノ基をポリアリーレンスルフィド中10～50μmol/gの範囲で含有していることが好ましい。

【0039】また、このポリアリーレンスルフィドは、前記構造式で示される構造を繰り返し単位とするものであるが、その全てが当該構造で構成されていてもよいし、また、その一部を前記したポリハロ芳香族化合物として、ジハロベンゼンの他の化合物を一部併用して得られる構造であっても、或いは、2種以上のジハロベンゼンを併用してもよいが、本発明においては既述の通り、p-ジハロベンゼンを70モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは99モル%以上の割合で用いることが韌性改善効果に優れる点から好ましい。

【0040】以上詳述した本発明の製造方法によって得られたポリアリーレンスルフィドは、そのまま射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形のごとき各種溶融加工法により、耐熱性、成形加工性、寸法安定性等に優れた成形物にすることができるが、シランカップリング剤と組み合わせて使用することにより、成型品の韌性を飛躍的に向上させることができる。

【0041】ここで使用し得るシランカップリング剤は、特に制限されるものではないが、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0042】シランカップリング剤の使用量は、特に制限されるものではないが、成型品の韌性改善効果が顕著である点からポリアリーレンスルフィドに対して、0.01～2重量%となる割合が好ましい。

【0043】また、上記したポリアリーレンスルフィドとシランカップリング剤とを併用する組成物は、更に強度、耐熱性、寸法安定性等の性能をさらに改善するため

に、本発明の目的を損なわない範囲で各種充填材と組み合わせて使用することもできる。

【0044】充填材としては、特に制限されるものではないが、繊維状充填材、無機充填材等が挙げられる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、シランガラス繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、金属繊維、チタン酸カリウム、炭化珪素、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム等の繊維、ウォラストナイト等の天然繊維等が使用できる。また無機充填材としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、クレー、バイロフェライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、タルク、アタルパルジヤイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ等が使用できる。

【0045】また、成形加工の際に添加剤として本発明の目的を逸脱しない範囲で少量の、離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、滑剤を含有せしめることができる。

【0046】更に、同様に下記のごとき合成樹脂及びエラストマーを混合して使用できる。合成樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四氟化エチレン、ポリ二氟化エチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等が挙げられ、エラストマーとしては、ポリオレフィン系ゴム、弾性ゴム、シリコーンゴム等が挙げられる。

【0047】本発明の製造方法で得られるポリアリーレンスルフィド及びそれらとシランカップリング剤とを含有する組成物は、ポリアリーレンスルフィドの本来有する耐熱性、寸歩安定性等の諸性能も具備しているので、例えば、コネクタ、プリント基板及び封止成形品等の電気又は電子部品、ランプリフレクター及び各種電装品部品などの自動車部品、各種建築物、航空機及び自動車などの内装用材料、あるいはOA機器部品、カメラ部品及び時計部品などの精密部品等の射出成形若しくは圧縮成形、若しくはコンポジット、シート、パイプなどの押出成形、又は引抜成形などの各種成形加工用の材料として、或いは繊維若しくはフィルム用の材料として有用である。

#### 【0048】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0049】(溶融粘度の測定) 各実施例及び比較例で得られた重合体の溶融粘度 ( $\eta$ ) は、高化式フローテスターを用いて測定した (300°C、剪断速度 100 /

秒、ノズル孔径 0.5 mm、長さ 1.0 mm)。

(韌性の評価) 各実施例及び比較例で得られた重合体の韌性は、曲げ試験により評価した。具体的には、各実施例及び比較例で得られた重合体に対して 1 重量% のアミノシランカップリング剤 (信越シリコーン製、KBM 603) を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて十分混合した。混合したポリマーを小型の押し出し機を用いて 300°C で溶融混練後ペレット状にした後、小型の射出成形機を用いて、厚さ 2.0 mm、幅 10.0 mm、長さ

60.0 mm のサンプル片を作製し、このサンプル片を用いて曲げ試験を行った。曲げ試験は、スパン長 30.0 mm、試験速度 1.5 mm/min の速度で行った。

【0050】(酸又はアルカリと反応性を示す官能基の分析) 各実施例及び比較例で得られた重合体 10 g を少量のアセトンで湿润させ、そこに蒸留水を加えて分散させる。次に 1 mol/1 の塩酸 10 ml を加え攪拌する。攪拌後ろ過し、塩酸が検出されなくなる (硝酸銀溶液を添加して白濁しなくなる) まで水洗を繰り返す。得られたポリマーを再度蒸留水に分散させそこに 1 mol/1 の水酸化ナトリウム 10 ml を加えて攪拌する。攪拌後ろ過し、水酸化ナトリウムが検出されなくなる (フェノールフタレン溶液を添加して赤色化しなくなる) まで水洗を繰り返し、水洗で用いたる液を全て回収し、該ろ液中の水酸化ナトリウムを塩酸で滴定し、消費された水酸化ナトリウム量を求めた。

#### 【0051】実施例 1

温度センサー、冷却塔、滴下槽、滴下ポンプを連結した攪拌翼付ステンレス製 (チタンライニング) 4 リットルオートクレーブに、硫化ナトリウム水和物 (以下 Na 2S · H 2O と略) 804.2 g (5.0 モル) と、N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略) 1983 g (2.0 モル) を室温で仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で 205°C まで昇温して、水 315.0 g を留出させた。その後系を閉じ、更に 220°C まで昇温し、パラジクロロベンゼン (以下 p-DCB と略) 735.0 g

(5.0 モル) を滴下した。220°C で 3 時間攪拌した後、48% 水酸化ナトリウム 12.5 g (0.15 モル) を添加した。その後、250°C まで昇温し、2 時間攪拌した。冷却後得られたスラリーを 20 リットルの水に注いで 80°C で 1 時間攪拌した後、濾過した。このケイキを再び 5 リットルの湯で 1 時間攪拌、洗浄した後、濾過した。この操作を 4 回繰り返し、濾過後、熱風乾燥器で一晩 (120°C) 乾燥して白色の粉末状のポリマーを 508 g (収率 94%) 得た。得られたポリマーの溶融粘度は 4.90 ポイズ、反応性末端基量は 1.5.8 μmol/g であった。このポリマーを用いて曲げ試験を行い、その結果を表 1 に示した。

#### 【0052】実施例 2

添加する 48% 水酸化ナトリウムを 33.3 g (0.4 モル) にして、実施例 1 と同様に実施した。得られたポ

リマー（収率93%）の溶融粘度は520ポイズ、反応性末端基量は22.1  $\mu\text{mol/g}$  であった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

【0053】実施例3

$\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を804.2 g (5.0モル) 仕込む代わりに、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を764.0 g (4.75モル) と73%水硫化ナトリウムを19.2 g (0.25モル) 仕込んだ。添加する48%水酸化ナトリウムを33.3 g (0.4モル) にして、実施例1と同様に実施した。得られたポリマー（収率94%）の溶融粘度は550ポイズ、反応性末端基量は25.8  $\mu\text{mol/g}$  \*

表1

\* であった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

【0054】比較例1

48%水酸化ナトリウムを添加せず、また、水を除去しながら重合を行ったこと以外は実施例1と全く同様にして行ったところ、得られたポリマーの溶融粘度は400ポイズ、反応性末端基量は8.7  $\mu\text{mol/g}$  であった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

10 【0055】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
$\text{Na}_2\text{SH}$ (a 1モル)	0.0	0.0	0.25	0.0
$\text{Na}_2\text{S}$ (a 2モル)	5.0	5.0	4.75	5.0
$\text{NaOH}$ (a 3モル)	0.15	0.4	0.4	0.0
$a_3/(a_1+a_2)$	1.03	1.08	1.03	1.00
溶融粘度(ポイズ)	520	490	550	450
末端基量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	15.8	22.1	25.8	8.7
曲げ強度(MPa)	150	160	157	120
曲げ伸び(%)	5.5	6.0	5.8	4.3

【発明の効果】本発明によれば、分子量が高められると共に反応活性点の数が多く、シランカップリング剤との親和性の良好で、韌性を飛躍的に向上させることができ

る新規ポリアーレンスルフィドを製造する方法を提供できる。